

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160426

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-159178

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.2000

(72)Inventor : MIKOSHIBA SATOSHI
SUMINO HIROYASU
YONEZU MAKI
HAYASE SHUJI

(30)Priority

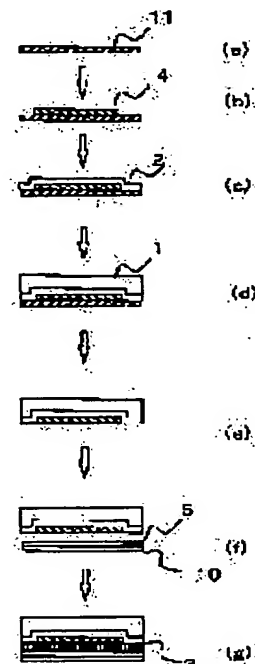
Priority number : 11270869 Priority date : 24.09.1999 Priority country : JP

(54) DYE-SENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD AND PORTABLE EQUIPMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide dye-sensitization type solar battery which has a high photoelectric conversion efficiency, which is lightweight and has a flexibility.

SOLUTION: Sintering of a semiconductor layer 4 is performed on the surface of a sacrificial board 11 of a high thermal resistance, and an electrically conductive layer 2 and a supporting board 4 are formed on the surface of a semiconductor layer 4 afterwards, and by laminating obtained laminated material and counter circuit board 10 in which a counter electrode 5 is formed via a charge transport layer 3, plastic and the like that have lower heat-resistance can be used for the supporting board 4, and it is possible to aim at realizing light-weight dye-sensitization type solar battery. In addition, since impurities in semiconductor layer 4 is concentrated on the supporting board side, impurity concentration at the counter electrode side of semiconductor layer 4 is lowered, and it becomes possible to improve photoelectric conversion efficiency.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-160426
(P2001-160426A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 書面 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-159178(P2000-159178)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成12年3月31日 (2000.3.31)	(72) 発明者	御子柴 智 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平11-270869	(72) 発明者	角野 裕康 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平成11年9月24日 (1999.9.24)	(74) 代理人	100081732 弁理士 大胡 典夫 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

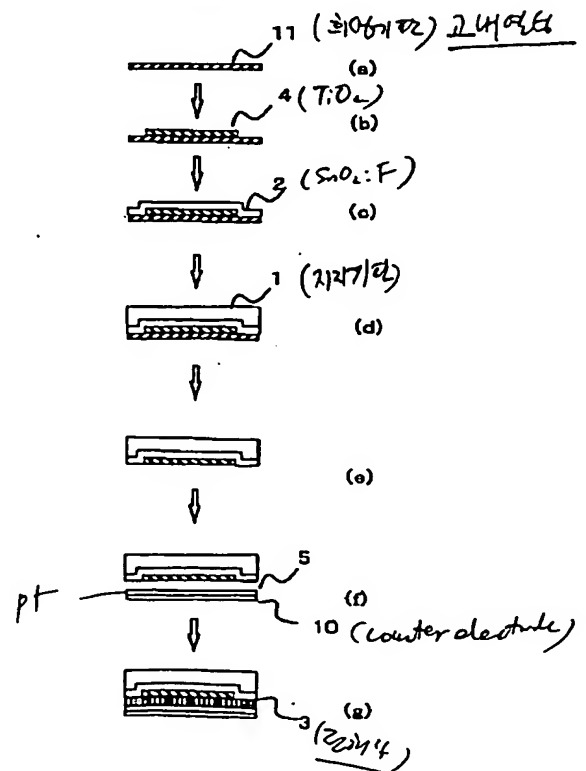
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池、その製造方法およびこれを用いた携帯用機器

(57) 【要約】

【課題】 光電変換効率が高く、軽量で可撓性を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 半導体層4の焼結を高耐熱性の犠牲基板11表面で行い、その後、半導体層4表面に導電層2および支持基板4を形成し、得られた積層体と対向電極5を形成した対向基板10とを電荷輸送層3を介して積層することで、支持基板4に耐熱性の低いプラスチックなどを使用でき、色素増感型太陽電池の軽量化を図ることができる。また、半導体層4中の不純物が支持基板側に濃縮されるため、半導体層4の対向電極側の不純物濃度が低下し、光電変換効率を向上させることが可能になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】導電層と、

色素粒子を担持し、光照射によって励起された電子および正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を前記導電層に伝導する半導体層と、

前記導電層との間に、前記電子および正孔のうち他方の第2の電荷を伝導する電荷輸送層を挾持する電極と、前記導電層および前記電極の少なくとも一方の面に形成された支持基板とを有する色素増感型太陽電池の製造方法において、

犠牲基板上に少なくとも前記半導体層を形成する半導体形成工程と、

前記半導体層を介して前記支持基板を形成する工程と、前記犠牲基板を除去する工程とを有することを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項2】表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子および正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、

前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、

前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子および正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、

前記半導体層とで前記電荷輸送層を挾持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される前記第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池の製造方法において、

犠牲基板上に前記半導体層および導電層を形成する工程と、

前記犠牲基板上に前記半導体層および導電層を介して支持基板を形成する工程と、

前記犠牲基板を除去する工程とを有することを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項3】前記導電層形成工程は、かつ半導体層表面に前記導電層をエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項2記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項4】前記支持基板は、可撓性基板であることを特徴とする請求項2記載の色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項5】表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子及び正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、

前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、

前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子及び正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、

前記半導体層とで前記電荷輸送層を挾持するように配置

され、前記電荷輸送層から供給される第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池において、前記半導体層中に不純物として残留する炭素または珪素の濃度が、前記導電層側の濃度より前記電荷輸送層側の濃度が低いことを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項6】表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子及び正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、

前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、

前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子及び正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、

前記半導体層とで前記電荷輸送層を挾持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池において、前記電荷輸送層は、前記導電層および前記半導体層から形成される連続した面と接することを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項7】細孔を有し、かつこの細孔表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子及び正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、

前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、

前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子及び正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、

前記半導体層とで前記電荷輸送層を挾持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池において、前記導電層は前記細孔内部に入り込む構造であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項8】前記支持基板は、プラスチック基板であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

【請求項9】請求項8に記載の色素増感型太陽電池を搭載した携帯用機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光増感型太陽電池、その製造方法およびこれを用いた携帯用機器に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、透明半導体層表面に色素を担持させた電極を用いた光増感型太陽電池には、たとえば特開平1-220380号公報に記述されるように微粒子状の金属酸化物を焼結することにより得られる微細構造

を持つ透明半導体電極が用いられる。これらの透明半導体膜を色素を含有した液体に浸漬し、透明半導体膜表面に色素を吸着させた後に液状の電荷輸送層を対向電極とで挟み込むことにより湿式光化学電池が得られている。

【0003】得られた光化学電池は以下の過程を経て動作する。すなわち、透明電極側より入射した光が透明電極および透明半導体膜を通して透明半導体膜表面に担持された色素に到達し、この色素を励起する。励起した色素はすみやかに透明半導体膜へ電子を渡す。透明半導体膜へ渡った電子は透明電極へ到達する。正に帯電した色素は電荷輸送層より拡散により到達するイオンから電子を受け取り中和する。電子を渡したイオンは対向電極まで拡散し、電子を受け取る。この透明電極と対向電極をそれぞれ負極、正極とすることにより湿式光化学電池として動作する。

【0004】このようにして得られた太陽電池は太陽光の変換効率が約10%程度である。しかし、実用化にあたってはより一層の高効率化が求められている。

【0005】また、この太陽電池は微粒子状金属酸化物または金属などを焼結し、ポーラスn型半導体を形成するときに450℃以上の加熱工程が必要であるため用いる基板は450℃以上の耐熱性を持つガラス基板が一般的に用いられてきた。しかし、ガラス基板はプラスチックなどに対し重く、破損しやすいなどの問題があり、持ち運びなどを頻繁に行う携帯用機器に用いる太陽電池や屋根上に設置する太陽電池には軽量かつ破損しにくいプラスチックを基板に用いた太陽電池が求められている。また、携帯用機器においては広い平面が確保できず、またガラス基板を用いた光増感型太陽電池は可撓性がなく曲面に形成することが困難なため、携帯機器に搭載することが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の色素増感型太陽電池は、高効率化、軽量化、さらには可撓性が求められている。

【0007】本発明はこのような問題に鑑みて為されたものであり、光電変換の効率化、軽量化、あるいは可撓性を付与することが可能な色素増感型太陽電池、その製造方法、さらにはこれを用いた携帯用機器を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】導電層と、色素粒子を担持し、光照射によって励起された電子および正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を前記導電層に伝導する半導体層と、前記導電層との間に、前記電子および正孔のうち他方の第2の電荷を伝導する電荷輸送層を挟持する電極と、前記導電層および前記電極の少なくとも一方の面に形成された支持基板とを有する色素増感型太陽電池の製造方法において、犠牲基板上に少なくとも前記半導体層を形成する半導体形成工程と、前記半導体層を

介して前記支持基板を形成する工程と、前記犠牲基板を除去する工程とを有することを特徴とする。

【0009】また、本発明の色素増感型太陽電池の製造方法は、表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子および正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子および正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、前記半導体層とで前記電荷輸送層を挟持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される前記第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池の製造方法において、犠牲基板上に前記半導体層および導電層を形成する工程と、前記犠牲基板上に前記半導体層および導電層を介して支持基板を形成する工程と、前記犠牲基板を除去する工程とを有することを特徴とする。

【0010】前記導電層形成工程は、前記半導体層表面に前記導電層をエピタキシャル成長させることが好ましい。

【0011】前記支持基板は、可撓性基板とすることが好ましい。

【0012】本発明の第1の色素増感型太陽電池は、表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子及び正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子及び正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、前記半導体層とで前記電荷輸送層を挟持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池において、前記半導体層中に残留する炭素または珪素の濃度が、前記導電層側の濃度より前記電荷輸送層側の濃度が低いことを特徴とする。

【0013】本発明の第2の色素増感型太陽電池は、表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子及び正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子及び正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、前記半導体層とで前記電荷輸送層を挟持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池において、前記電荷輸送層は、前記導電層および前記半導体層から形成される連続した面と接することを特徴とする。

【0014】本発明の第3の色素増感型太陽電池は、細

孔を有し、かつこの細孔表面に色素を担持し、光照射によって前記色素から発生する電子及び正孔のうち、いずれか一方の第1の電荷を伝導する半導体層と、前記半導体層によって伝導された前記第1の電荷を集電する導電層と、前記半導体層および前記導電層を支持する支持基板と、前記色素に接触配置され、前記光照射によって発生した電子及び正孔のうち、他方の第2の電荷を輸送する電荷輸送層と、前記半導体層と前記電荷輸送層を挟持するように配置され、前記電荷輸送層から供給される第2の電荷を集電する電極とを有する色素増感型太陽電池において、前記導電層は前記細孔内部に入り込む構造であることを特徴とする。

【0015】本発明の色素増感型太陽電池に用いる前記支持基板は、プラスチック基板とすることができる。

【0016】本発明の携帯用機器は、前記プラスチック基板を用いた色素増感型太陽電池を搭載することを特徴とする。

【0017】すなわち、本発明の色素増感型太陽電池の製造方法は、半導体層を形成した後に支持基板を形成することを特徴としており、このようにすることで、半導体層形成時の高温処理による支持基板への影響が無くなるために、耐熱性の低い材料を支持基板として使用できるため、プラスチックなどの軽量で、可撓性を有する支持基板の使用が可能になる。

【0018】その結果、平坦な場所を広く確保できない携帯用機器などにおいても、曲面部に色素増感型太陽電池を設置することが可能になり、また携帯用機器の軽量化を図ることが可能になる。

【0019】また、半導体層の電極と対向する面の平坦性は、犠牲基板の平坦性に依りて決定されるために、平坦な擬似基板を使用することで、半導体層の電極と対向する面を平坦化することが可能になり、半導体層と電極との距離を容易に一定化することが可能になる。

【0020】さらに、本発明者らは、半導体層形成時の高温処理時に、半導体材料中に存在する炭素あるいは珪素が基板側に濃縮され、得られた色素増感型太陽電池の結果光電変換効率が高くなることを確認した。この理由は、半導体層と色素との接触部の炭素あるいは珪素濃度が少なくなり、色素から半導体層への電荷供受を阻害する要因が少なくなったためであると思われる。

【0021】また、前述したようにして製造すると、ポーラスな半導体層の細孔中に導電層を形成する導電性材料の一部が進入させることが可能なため、導電層と半導体層との接触面積を大きくすることが可能になり、半導体層と導電層との界面の電気抵抗を減少させ光電変換効率を向上させることが可能になる。

【0022】さらに導電層を半導体層上にエピタキシャル成長させると、導電層の結晶性と半導体層の結晶性とが類似してくるために、両者の界面での電荷の供受が速やかに行われ、光電変換効率を向上させることが可能に

なる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照し、本発明の実施形態について説明する。

【0024】図1に、本発明の色素増感型太陽電池の一例を示す断面図である。

【0025】図1に示す色素増感型太陽電池は、透明性プラスチック基板からなる支持基板1、白金薄膜などの導電層2、二酸化チタンなどの酸化物半導体で形成された多孔体からなる半導体層4および半導体層4の細孔表面に付着する色素（図示せず）からなる積層体と、対向基板11表面に対向電極5を形成した積層体とを、ヨウ素などを溶解した溶媒からなる電荷輸送層3を挟んで配置している。

【0026】色素に対して励起光を照射すると、色素から電荷（電子および正孔）が発生し、第1の電荷（この場合は電子）は半導体層4を介して導電層2へ取り出される。一方、色素から発生した第2の電荷（この場合は正孔）は電荷輸送層3中のヨウ素から電子を受け取って中和され、電子を失ったヨウ素はイオン化した状態で対向電極場で拡散し、対向電極から電子を受け取る。すなわち、色素から発生した正孔は、電荷輸送層によって対向電極へ輸送される。このようにして導電層2を負極、対向電極を正極とした電池として機能する。

【0027】次に、図2に本発明の色素増感型太陽電池の製造方法の一例を示す。

【0028】まず犠牲基板11を準備し（図2a）、この犠牲基板11上で半導体層4を形成する（図2b）。半導体層4を覆うように導電層2を形成し（図2c）、さらにその導電層2上に接着剤等を用いて支持基板1を固定する（図2d）。次にエッチングなどの化学的手法、あるいは力による物理的な手法を用いて半導体層4を犠牲基板11から除去した後（図2e）、半導体層4表面に色素を付着させる。さらに対向基板10表面に対向電極5を積層した積層体を準備し（図2f）、電荷輸送層3を挟持する（図2g）。

【0029】以下により詳細に説明する。

【0030】まず、本発明に係る犠牲基板11は、製造工程中にのみ使用され、最終的には除去されるものである。

【0031】この犠牲基板11は後に加熱され、さらに除去されることを考慮して、半導体層を焼成する程度の温度まで耐熱性があり、さらに容易に剥離できるものを選択することが望ましく、例えば、アルミニウム、銅などの金属や、アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ハイドロゲンシルセスオキサンや窒化アルミニウムなどの無機酸化物や窒化物など、ポリイミド、ポリキノリン、ポリイミダゾール、ポリオキサゾールなどの耐熱性有機物のいずれの材料でも適用可能である。また、耐熱性を有するバルク材表面に金属薄膜を形

成した基板を用いることも可能であり、この場合エッチングによる除去を容易にするために、多孔質のバルク上に形成することが望ましい。

【0032】この犠牲基板11上に半導体電極層を形成する。半導体電極を形成する物質は例えば一般に公知のn型酸化物半導体材料を選択することで電子を移動させることができる。具体的には、チタン、ニオブ、スズ、亜鉛、タンタル等の遷移金属酸化物、あるいは SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 などのペロブスカイト系酸化物などを挙げることができる。また、これらの酸化物に電子伝導性を向上させるために他の元素がドーピングされたものや、酸素欠陥を含むものなども選択可能である。特に酸化チタン(TiO_2)は、その材料費が安価なこと、種々の粒径の材料が入手可能であること、特性が安定しており取り扱いが容易であること、結晶表面に水酸基を持っており色素吸着が容易であること、可視域に吸収が少なく増感色素の太陽光吸収の妨げにならないなどの理由からもつとも有用な材料である。また、その構成相もルチル、アナターゼ、ブルッカイト相などの結晶相でもアモルファス相でもまたこれら結晶相とアモルファス相の混合相でも適用可能である。また、半導体層の厚さは0.1 μm ~100 μm 程度にすればよい。半導体層の厚さが厚すぎると太陽電池セル全体の抵抗が高くなり効率が低下する恐れがあり、薄すぎると色素の吸着量が少なく太陽光の吸収量が低下しエネルギー変換効率が低下する恐れがある。また多孔体など、比表面積を大きくし、色素の付着できる面積を大きくすることが好ましい。

【0033】半導体層4の形成方法としては、CVDやPVDなどの気相法、電解析出などの液相法、市販の金属酸化物粉末を溶剤とバインダー、界面活性剤等を用いてペースト化し、これを塗布する方法などの固相法のいずれもが選択可能である。一般的には、市販の金属酸化物粉末をペースト化し、これをスキージ印刷法やスクリーン印刷法などを用いて所望の厚さに犠牲基板上に塗布し、乾燥後所定の条件で熱処理を行うが最も簡便な方法である。また、半導体層の膜厚を所望の値とするために、ペーストの塗布および乾燥を複数回繰り返しても良い。原料としては市販の金属酸化物粉末を用いる代わりに有機金属化合物を原料としたゾルゲル法で独自に所望の微粒子を合成し、これをペースト化して犠牲基板上に塗布する方法も適用できる。熱処理条件は、焼成後に得られる半導体電極の微構造を考慮してその温度や時間、雰囲気などが選ばれるが、錯体色素吸着サイトとして有効なn型酸化物半導体微粒子の表面積の、電極の投影面積に対する比(ラフネスファクター)が20以上、より好ましくは100以上となるように選ぶのが望ましく、通常150℃~800℃程度の温度域で、0.5hr~8hr程度の加熱を行えばよい。

【0034】このようにして得られた半導体層4の対向

電極4に対向する側の面は、犠牲基板11の表面状態に応じて平坦化できるため、平坦面を有する支持基板を選択することで、容易に平坦化することが可能となる。その結果、電荷輸送層3を形成する材料の注入を均一に行うことができ、また、対向電極とのギャップを一定化することが可能なため、局所的に電荷の移動が集中するようなことが無くなり、光電効率が向上する。

【0035】また、本発明者らは、前述の半導体層の熱処理時に、半導体中に混入する炭素や珪素などの不純物が半導体層表面、すなわち色素増感型太陽電池に組み上げた際の導電層2側に濃縮され、対向電極4側の不純物量が低減されることを確認した。半導体層4に付着する色素の量は、後述するが半導体層4の対向電極2側に多く付着する傾向にあるため、半導体層4の対向電極2側に不純物元素が混入すると色素と半導体層4との間の電子の供受が速やかに行われなくなり、光電変換効率が低下する。すなわち、本発明に係る半導体層4においては、半導体層4の対向電極2側に不純物元素量が低減されているために光電変換効率を向上させることが可能になる。

【0036】引き続き半導体層4上に導電層2を形成する。形成方法としては、CVD法やスパッタ法、蒸着、メッキ、原料溶液を含浸後焼成するなど種々の方法が選択可能で特に限定されない。導電層を形成する材料としては、導電材料であれば特に制限されないが、導電層を介して色素に励起光を照射することを考えると、透明性材料を選択することが好ましく、酸化スズ(SnO_2)、フッ素がドーピングされたものも含む)、ITO(In-Sn-O)あるいはAlをドーピングした酸化亜鉛などの金属酸化物、あるいは透光性を有する範囲の厚みのAu、Pt、Ag、Cu、Alなどの金属も利用可能である。このように、透明性と導電性を考慮して、通常0.001 μm ~3 μm 程度の膜厚に形成される。また、透明導電膜電極にその抵抗を低下させるために入射光の妨げにならない程度の細い金属配線を混在させることも可能である。

【0037】このようにして多孔体状の半導体層表面に導電層を形成した時に、次のような効果が得られる。

【0038】まず、対向電極5に対面する側の半導体層4および導電層2の面は、犠牲基板11面上に形成されるため、連続した平面となるために、その後電荷輸送層3や対向電極5などと組み立てられる際の作業を簡略化できる。また構造上電解液と集電電極が接触する面積が少なくなるため電気的なロスが少なくなる。

【0039】次に、微細孔を有する多孔体などポーラスな半導体層4の上に導電層2を形成するため、まず半導体層4の微細孔内部に導電材料が形成されはじめ、やがて半導体層4を覆う形で平面上に形成される。この結果として、微細孔内部にまで導電材料が形成された導電層を形成することが可能となる。導電層2が半導体層4の

微細孔内に入ると、導電層2と半導体層4の間の物理的な接触面積が増加すると共に透明導電膜がいわゆる集電効果を持ち、結果として増感色素で生成した電子が半導体層4を伝わり、それが導電層2へと伝達される際の抵抗成分を著しく低下させることが可能となる。この結果、電子が正孔と再結合するのを防止し、取り出される電流量が増加し、変換効率を高めることができる。

【0040】さらに、半導体層4を形成する微粒子とこれに接して形成される導電層結晶の間に結晶面の整合性があるとさらに上記の効果が増す。すなわち、従来の手法ではただ単純に半導体微粒子を導電膜層上に塗布し、これを焼成しただけであるため、基本的に半導体微粒子と導電層の間には結晶面においてなんら相関関係は得られない。その結果、電子の移動が界面で妨げられ、電子とホールの再結合が起こりやすくなり、外部に取り出される電流の量が著しく低下する問題を内包していた。前述したように半導体層4を形成した後導電層2を形成した場合、特にCVD法やスパッタ法で作製した場合には気相を介して透明導電体材料が成長するため、半導体微粒子の上にその結晶面を反映した形で成長を始める傾向が高くなる。その結果として、半導体微粒子と導電層2を構成する結晶の間に面の整合性を持った成長、いわゆる“エピタキシャル成長”が起こりやすくなり、その結果、電子の伝達に有利な界面構造が形成できる。この結晶面の整合性をさらに起こりやすくするためには、導電層2を形成する際に、犠牲基板11および半導体層4を加熱しながら行うとさらに望ましい。好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上の温度で導電層2を形成することが望ましい。なお、半導体微粒子と導電層2を構成する結晶の間にその成長面に関して何らかの面関係が成り立っているかどうかは、界面のTEM観察を行うことで確認することが可能である。

【0041】また、上記のように半導体層4に導電層2が一部入り込んだ構造を形成することにより二次的な効果で光電変換効率が高められることがわかった。すなわち、従来の方法では導電層2の半導体層4側は平らであり、入射してきた太陽光は散乱されることなくn型酸化物質半導体層へと入射していく。また、半導体層4も100nm以下の非常に微細な粒子から構成されているために光の散乱効果が少なく、結果として入射した太陽光が錯体色素に吸収される確率が少ないままに透過してしまうことが多いために変換効率を高められなかった。しかしながら、前述した方法で導電層2が一部半導体層4の微細孔内部に入り込んだ形を形成できると、透明導電膜層とn型酸化物質半導体電極層の間で入射してきた太陽光の散乱が起こりやすくなり、太陽光が散乱されることで錯体色素での光吸収の確率を高めることができ、結果として光電変換効率を高めることができる。このようなことを考慮すると、導電層2の半導体層4側の表面の面積が、透明導電膜層の投影面積に対する比（ラフネスファ

クター）が3以上、より好ましくは5以上になると上記の光散乱効果が著しく高くなり望ましい。なお、導電層2のラフネスファクターの測定は、微構造の断面TEM観察から実際に求めることも可能であり、一方化学的な分析から求めることも可能である。すなわち平坦なガラス基板上と本発明の半導体層4上に同じ厚さだけ透明導電膜を析出させ、その後化学的に導電層4を溶解させ、ICP発光分析などの定量的な手法により導電層4を形成する元素の濃度を求め、双方の試料に含まれる元素濃度の比と導電層4の密度、および半導体層4の平均気孔半径などを用いて計算により求めることも可能である。

【0042】以上のような方法で犠牲基板上に半導体層4と導電層2とを形成した後、実際に太陽電池の支持基板1として使用する基板を接着剤、重合ポリマーあるいはホットプレスなどの手法を用いて透明導電膜上に接着して固定する。

【0043】支持基板1としては、形成される色素増感型太陽電池を支持し得るものであれば特に限定されないが、支持基板11を介して色素に光を照射させる場合には、透光性の高い材料を使用することが好ましい。支持基板11に使用できる具体的な材料としては、ガラスや透光性アルミナなどの無機材料あるいはポリエチレン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどの有機材料が挙げられる。

【0044】特に上述の方法では、半導体層4形成時の加熱処理を施した後に支持基板を形成しているために、従来耐熱性の問題から使用することが困難であった有機材料が使用できる利点があり、これにより色素増感型太陽電池を軽量化し、また可撓性を付与することが可能になる。また、導電層2上に直接重合性のモノマーやオリゴマーを塗布し、熱重合、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの重合方法で基板を形成することも可能である。

【0045】支持基板1を導電層2上に固定した後、エッチングや剥離法を用いて半導体層4と導電層2を犠牲基板11から除去する。エッチングを用いる場合、犠牲基板11の材料と半導体層4および導電層2を構成する材料との溶解特性の違いを考慮してエッチング液が選択される。塩酸、硫酸、硝酸、ふっ酸、パラトルエンスルホン酸などの有機、無機の酸、および水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの塩基性の溶液を用いることができる。

【0046】犠牲基板を除去し、支持基板11上に導電層2と半導体層4が形成された積層体が得られた後は、従来と同様の方法で色素増感型太陽電池が作製できる。

【0047】まず半導体層4に励起光に照射され電子および正孔を生成する増感色素を吸着させる。増感色素は太陽光などの照射光を吸収し励起状態になり、その内部

に電子と正孔を生成するものならば特に限定されないが、太陽光を利用する場合には太陽光の波長分布と近い光吸収特性を有する材料が望ましく、また半導体層4に電子を効率よく注入するためには、増感色素のLUMO準位のエネルギー位置が半導体層4を構成する材料の伝導帯のそれと同じか、あるいはエネルギー的に高い位置に存在することが望ましい。具体的にはルテニウム、オスミウム、鉄などの金属錯体が代表例として挙げられる。配位子は特に限定されないが、二座や三座あるいは全座のポリピリジル化合物であり、特にカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基、メルカプト基などの酸化チタン表面の水酸基と結合可能な置換基を有するものが望ましい。

【0048】半導体層4表面に色素を付着させる方法は、例えば、色素を溶解した適当な溶媒を用意し、この溶媒を半導体層4に塗布したり、あるいは溶媒中に半導体層4を浸漬することで半導体層4表面に色素を吸着させ、その後溶媒成分を揮散させることで、半導体層4に色素を付着させることができる。また、色素吸着を促進するために加温や還流などの手法を用いることも可能である。ただし、このような方法で色素を付着させた場合、半導体層4表面の色素量に比べ、支持基板11近傍の微細孔中に付着する色素量は、一般に少なくなる傾向にある。

【0049】電荷輸送層としては液体、疑似液体（ゲルなど）、固体の電荷輸送材料のいずれのものも利用可能である。イオン導電性材料としては、ヨウ化物、臭化物、キノン錯体、TCNQ錯体などを含む電解質溶液、架橋ポリアクリル樹脂誘導体、架橋ポリアクリロニトリル誘導体などをマトリックスとして電解質溶液を含浸させた高分子ゲル電解質、高分子アンモニウム塩などの熔融塩電解質が用いられる。また、正孔もしくは電子移動材料なども適用でき、金属フタロシアニン、ペリレンテトラカルボン酸、ペリレンやコロネンなどの多環芳香族、テロラシアノキノジメタンなどの電化移動錯体などの結晶性材料、あるいはトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体（Alq3）、ジアミン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどのアモルファス導電性高分子なども適用可能である。なお、電解質溶液を用いた場合、多孔質セラミックスやポリ（フッ化ビニリデン）などの有機多孔質物質に含浸させることも可能であるし、支持基板側の積層体と対向基板側の積層体間にスペーサーとなる粒子を介して間隔を制御して配置し、電解液を注入するための孔を残して周囲をエポキシ樹脂などで封止した後、電荷輸送材料である電解質溶液を両積層体間に充填して注入孔を封止してもよい。固体電解質の場合には、半導体層4に含浸させるために、固体電解質のガラス転移温度あるいは融点以上に加熱し、軟化、あるいは溶融させて固体電解質と半導体層4を接触させ、必要に応じて加圧することで良好な接合を実現でき

る。

【0050】対向電極5としては、白金や金、銀などの貴金属材料の他、銅やアルミニウムなどの金属材料、さらには先述の酸化スズやITOなどの透明導電性材料が選択可能である。特性の経時変化、抵抗率ならびに薬品に対する化学的安定性を考慮すると貴金属材料が最も好適である。

【0051】このようにして得られた色素増感型太陽電池は、前述したようにプラスチックなどの支持基板を使用できるために、従来の太陽電池と異なり軽量かつガラスの飛散などのない安全なパネルを供給できる。また、プラスチックフィルム上に形成することで従来にない加工性のよい可撓性太陽電池を提供できる。このような特徴からPHSや携帯電話、PDAなどの携帯情報端末など携帯機器の電源として用いると重量の増加を防ぐことができる。また、光透過性の特徴から携帯情報端末の液晶またはEL表示上部に太陽電池セルを組み込むこともできる。また、可撓性を有するため曲面である自動車の窓ガラスや時計の風防ガラス、携帯電話の表示部などに組み込むこともできる。また電子機器に組み込まれるフレキシブルプリント基板上に太陽電池を形成することもでき電子回路を設けると同時に同基板上に可撓性太陽電池を形成することができる。これにより電子機器の実装プロセスが大幅に簡素化できる。

【0052】上記携帯機器の一例として図3に携帯電話の概略図を示す。

【0053】図3に示すように、携帯電話外装13の曲面状の頭頂部表面に可撓性太陽電池14を貼り付け、携帯電話の使用時に使用者の手などによって太陽電池への照射光が妨げられることがない。

【0054】

【実施例】実施例1

平均一次粒径が30nmの高純度酸化チタン（アナターゼ）粉末（日本エアロジル社製P25）12gを純水4ml、アセチルアセトン0.4mlとともに混練し、さらに界面活性剤（Fluka社製Triton X100）で安定化させた。その後、純水16mlを加え半導体層を形成するためのペーストを作製した。

【0055】10μmのアルミニウム箔からなる犠牲基板を準備し、厚さ30μm、内側寸法で縦2.2cm×横2.2cmの枠状のスペーサーを犠牲基板上におき、作成したペーストを枠状スペーサーの内側全面にスキージで塗布した。

【0056】塗布されたペーストをドライヤーで乾燥させた後、窒素雰囲気下、温度450℃で30分間熱処理を行って厚さ2μmの酸化チタン（アナターゼ）からなるn型半導体層を形成した。

【0057】得られた半導体層表面にフッ素ドープしたSnO₂をスパッタによって100nm積層し導電層を形成した。

【0058】この導電層上にエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製Ep828 10g、三新化学社製サンエイDSI-100（エチレングリコール溶液）1g）からなる接着剤を介して、ポリエーテルスルホン（PES）フィルムからなる支持基板を配置し、120℃で30分加熱し接着した。

【0059】このようにして得られた積層体の犠牲基板を濃塩酸水溶液からなるエッチング液を用いて5分間エッチングすることでアルミニウム箔を溶解し導電層付きプラスチック基板上にn型半導体層であるポーラスチタニアを形成した積層体を得た。このn型半導体層のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。

【0060】次にシスービス（イソチオシアナト）-N，N-ビス（2，2'-ジピリジル-4，4'-ジカルボン酸）-ールテニウム（2）ニ水合物（色素A）の 3×10^{-4} M無水エタノール溶液（温度約80℃）に4時間浸漬したのち、アルゴン気流中で引き上げるにより、電極表面にルテニウム錯体を担持させた。

【0061】対向電極として白金を表面に付着させたITO層を形成したポリエーテルスルホンからなる対向基板を、直径が20 μ mのスペーサーを利用して前述のn型半導体電極を作製した基板上に設置し、周囲を電解液注入口を残してエポキシ系樹脂で固めて固定した。注入孔からよう化テトラプロピルアンモニウム0.5M、よう化カリウム0.02M、およびヨウ素0.03Mのアセトニトリル/炭酸エチレン混合溶媒電解質溶液からなる電荷輸送材料を注入した。注入後、エポキシ樹脂を封孔して色素増感型太陽電池セルを作製した。

【0062】作製した太陽電池セルに擬似太陽光を100mW/cm²の強度で照射してその光電変換効率を求めたところ光電変換効率12.5%が得られた。その後、分解しポーラスチタニアのカーボン残留量を測定した結果、電極付近は50ppmであったのに対し対向電極側表面付近は5ppmと対向電極側表面付近のカーボン残留量が少なかった。

【0063】このようにして得られた太陽電池セルはフレキシブルであり重量は従来法によって形成したガラス基板太陽電池の50%程度であった。

【0064】実施例2

細孔径約0.2 μ mのポーラスアルミナ薄膜上に珪素系コーティング剤（東レダウコーニング社製F0x-15）を含浸させ窒素雰囲気下450℃で30分焼成し、犠牲基板を作成した。

【0065】この犠牲基板上に、実施例1と全く同様にして半導体層、導電層および支持基板を形成した。

【0066】その後、4%フッ酸水溶液で5分間エッチングすることで犠牲基板を除去し、導電層付きプラスチック基板上にポーラスチタニアからなるn型半導体層を形成した積層体を得た。このn型半導体電極のラフネス

ファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。

【0067】この半導体層表面に実施例1と同様にして色素を担持させた。

【0068】対向電極として白金を表面に付着させたフッ素ドープSnO₂層を形成したポリエーテルスルホンからなる対向基板を、直径が15 μ mのスペーサーを利用して前述のn型半導体電極を作製した基板上に設置し、周囲を電解液注入口を残してエポキシ系樹脂で固めて固定した。注入孔からよう化テトラプロピルアンモニウム0.5M、よう化カリウム0.02M、ヨウ素0.03Mのアセトニトリル/炭酸エチレン混合溶媒電解質溶液からなる電荷輸送材を注入した。注入後、エポキシ樹脂を封孔して色素増感型太陽電池セルを作製した。

【0069】得られた太陽電池セルを実施例1と同様にして光電変換効率およびポーラスチタニアのカーボン残留量を調べた。その結果、光電変換効率は12.5%、カーボン残留量は電極付近で45ppm、対向電極側表面付近で4ppmであった。

【0070】このようにして得られた太陽電池セルはフレキシブルであり重量は従来法によって形成したガラス基板太陽電池の50%程度であった。

【0071】実施例3

犠牲基板を取り外すエッチング溶液を5%NaOH水溶液に変更し5分間エッチングしたことを除き実施例2と同様にして太陽電池セルを作製したところ実施例2と同等の性能をもつ太陽電池セルを作製することができた。

【0072】実施例4

4cm×4cmの平らな素焼き板に珪素系コーティング剤（東レダウコーニング社製F0x-15）を含浸させ窒素雰囲気下450℃で30分焼成し犠牲基板を作成した。

【0073】このようにして得た犠牲基板上に、実施例1で用いたチタニア微粒子含有ペーストを厚さ30 μ m、内側寸法が縦3cm×横3cmのスペーサーをおきスキージで塗布した。これをドライヤーで乾燥させたのち窒素雰囲気下、温度450℃で30分間熱処理を行って厚さ2 μ mの酸化チタン（アナターゼ）からなるn型半導体層を形成した。

【0074】半導体層上に金をスパッタによって100nm積層し導電層を形成した。

【0075】この導電層表面に実施例1と同じエポキシ樹脂を用いて、支持基板となるアクリル板を120℃で30分加熱することで接着した。

【0076】その後、4%フッ酸水溶液で5分間エッチングすることで犠牲基板を切り離し、導電層付きアクリル板上にポーラスチタニアが形成された積層体を作成した。このn型半導体電極のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。

【0077】次にトリス(イソチオシアナト)ールテニウム(II)-2, 2', 6', 2''-テルピリジル-4, 4', 4''-トリカルボン酸(色素B)が溶解した 3×10^{-4} M乾燥エタノール溶液(温度約80℃)に4時間浸漬したのち、アルゴン気流中で引き上げることににより、電極表面にルテニウム錯体を担持させた。

【0078】対向電極としての1nm厚の白金を表面に付着させた膜厚600nmのフッ素ドーパド SnO_2 を、対向基板としてのアクリル基板を、直径が15 μm のスペーサーを利用して前述のn型半導体電極を作製した基板上に設置し、周囲を電解液注入口を残してエポキシ樹脂で固めて固定した。さらに、実施例1で用いた電荷輸送材を注入口から注入し、注入後、エポキシ樹脂を封孔して色素増感型太陽電池セルを作製した。

【0079】得られた太陽電池セルを実施例1と同様にして光電変換効率およびポーラスチタニアのカーボン残留量を調べた。その結果、光電変換効率は12.0%、カーボン残留量は電極付近で20ppm、対向電極側表面付近で6ppmであった。

【0080】このようにして得られた太陽電池セルはフレキシブルであり重量は従来法によって形成したガラス基板太陽電池の50%程度であった。

【0081】実施例5
平均粒径が14nmのチタニア(アナターゼ)超微粒子5gに硝酸21mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、チタニアの分散液を作製した。

【0082】平均細孔径0.2 μm の微細孔を持つ4×4cmアルミナ箔上にアルミニウムを蒸着によって0.1 μm 形成した犠牲基板を準備し、厚さ30 μm 、内側寸法3cm×3cmの枠状スペーサーを犠牲基板上におき、作成した分散液を枠状スペーサーの内側全面スキージで塗布した。

【0083】塗布された分散液をドライヤーで乾燥させたのち窒素雰囲気下、温度450℃で30分間熱処理を行って厚さ2 μm の酸化チタン(アナターゼ)からなるn型半導体層を形成した。

【0084】その後、支持基板としてアクリル基板を使用したことを除き、実施例1と同様にして半導体層上に導電層および支持基板を形成した積層体を得た。

【0085】この積層体の犠牲基板を4%フッ酸水溶液で5分間エッチングすることで除去した。このn型半導体層のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。

【0086】以降、実施例4と同様の処理を施し、太陽電池セルを作成した。

【0087】得られた太陽電池セルを実施例1と同様にして光電変換効率およびポーラスチタニアのカーボン残留量を調べた。その結果、光電変換効率は12.9%、

カーボン残留量は電極付近で40ppm、対向電極側表面付近で5ppmであった。

【0088】このようにして得られた太陽電池セルはフレキシブルであり重量は従来法によって形成したガラス基板太陽電池の50%程度であった。

【0089】実施例6

実施例1で示す方法で太陽電池を図3に示すように携帯電話に組み込んだ太陽電池付き携帯電話を作成した。この太陽電池付き携帯電話は日中野外で1日8時間使用する評価を行ったところ待ち受け状態において100日間無充電でバッテリーのあがりなく使用できた。

【0090】実施例7

厚さ0.8mmの硼珪酸ガラス基板上に、スパッタ法を用いて厚さ30nmのアルミニウム薄膜を形成した、アルミニウム薄膜付ガラス基板からなる犠牲基板を準備した。

【0091】次に、チタンイソプロポキシドを原料として加水分解により得られた粉末分散溶液を230℃の温度で8時間水熱処理し得られた酸化チタン粉末分散溶液にPEG(ポリエチレングリコール)を添加して粘度の高いペーストを作製した。

【0092】引き続き、このペーストを犠牲基板上にメタルマスクを利用して塗布し、乾燥させた後に450℃で30分間アルゴン気流中で熱処理を行い、犠牲基板上に酸化チタンからなる半導体層を形成した。焼成後の酸化チタン電極の厚さはおよそ3 μm であった。

【0093】次にこの半導体層が形成された犠牲基板をRFスパッタ装置の真空チャンバー中にITOターゲットに対向させて設置し、基板温度を200℃に加熱しながらアルゴンガス0.8Pa、100Wの出力で2時間スパッタを行い半導体層上にITOからなる導電層を形成した。得られた導電層の厚さはおよそ0.7 μm であった。

【0094】この導電層にエポキシ系の接着剤を利用してポリカーボネートからなる支持基板を固定し、接着剤が固化した後に濃度0.5Mの水酸化ナトリウム溶液中でエッチングを行い、アルミニウムを溶かし、犠牲基板を除去した。

【0095】形成された半導体層のラフネスファクターを調べたところ、およそ950であった。なお、ラフネスファクターはBET法により測定を行った。

【0096】また断面をTEMにより観察した結果、導電層と半導体層の界面は不鮮明で、半導体層内部の導電層に近い側にも導電材料(ITO)の結晶相が観察されが半導体層の微構造に導電層の一部が入り込んでいることが確認できた。

【0097】また、導電層の半導体層側でのラフネスファクターを以下の手法で測定した。すなわち、平滑なガラス基板上で同様の手法で作製した厚さ0.7 μm のITO膜と上記酸化チタン上に形成した厚さ0.7 μm の

ITO膜を共に塩酸により溶解し、それら2つの溶液に含まれるSn(スズ)の濃度を比較して行った。その結果、酸化チタン電極側の透明導電膜のラフネスファクターはおよそ3.2であることが判明した。

【0098】次に、この半導体層が形成された支持基板をシスービス(イソチオシアナト)-N, N'(2, 2'-ジピリジル-4, 4'-ジカルボン酸)-ールテニウム(2)ニ水和物色素を濃度 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ でエタノールに溶解させた溶液に浸漬し8時間放置して酸化チタン電極表面に錯体色素を吸着させた。色素吸着後に溶液から基板を引き上げ、脱水エタノールで洗浄後乾燥した。色素吸着量を光透過率から見積もったところおよそ $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ であった。

【0099】厚さ70nmの白金薄膜からなる対向電極を形成したポリエーテルスルホンからなる対向基板を20μmのガラススペーサーを介して前述の犠牲基板を除去した支持基板と対向して配置し、周囲を電解液注入孔を残してエポキシ樹脂で封止した。

【0100】引き続き電解液注入孔からヨウ化テトラブロピルアンモニウム0.5M、ヨウ化カリウム0.02M、ヨウ素0.03Mのアセトニトリル、炭酸エチレン混合溶媒を電荷輸送材として注入した。注入後、エポキシ樹脂で注入孔を封止して色素増感型太陽電池とした。

【0101】この色素増感型太陽電池にキセノンランプの疑似太陽光を照射強度 80 W/cm^2 で照射して光電変換効率を求めたところおよそ7.8%であった。

【0102】比較例

n型酸化物半導体電極を形成する支持基板としてガラス基板を用い、この上にまずITO導電層を実施例1と同じ条件で同じ厚さ形成した後に酸化チタン半導体層を実施例1と同様の方法で同じ厚さ形成した以外は、用いた材料、組み立て方法などすべて実施例1と同じ方法で色素増感型太陽電池を作製した。

【0103】この色素増感型太陽電池の変換効率を実施例1と同じ方法で評価したところおよそ4.8%と実施例1と比較すると低い値となった。

【0104】また導電層と導電層の界面を断面TEMにより観察したところ実施例1と異なり界面は明確に分かれており、透明導電膜上に酸化チタンの微粒子が乗っているだけの構造であることが判明した。

【0105】実施例8

電析により作製された細孔径が250nmの多孔質アルミナ基板上に珪素系コーティング剤(東レダウコーニング社製FOX-15)をスピンコート法で塗布し、乾燥した後アルゴン雰囲気300℃で30分焼成し犠牲基板を準備した。

【0106】一方、平均粒径25nmの酸化チタン粉末に純水とアセチルアセトンを加えて混練し、さらに界面活性剤(Triton X100)と水を加えてさらに混練を続け、安定な酸化チタンペーストを作製した。この酸化チ

タンペーストを前述の珪素系コーティング剤塗布膜の上にメタルマスクを用いて塗布し、乾燥した後アルゴン気流中で400℃で2時間焼成し、酸化チタンからなる半導体層を作成した。得られた導電層の厚さはおよそ6μmであった。

【0107】次にこの半導体層が形成された犠牲基板をCVD装置内にセットし、CVD法を用いて基板温度220℃で半導体層の上に厚さ0.6μmのフッ素をドーブした酸化スズ薄膜を導電層として形成した。

【0108】CVD装置から取り出し、導電層上にエポキシ系接着剤でポリメチルメタクリレート製の支持基板を固定したのち、塩酸0.3M水溶液中に浸漬し、珪素系コーティング剤を溶かしだして支持基板から半導体層をポリメチルメタクリレート基板へと転写した。転写後すぐに取り出し、純水で洗浄した後十分乾燥した。

【0109】引き続き錯体色素としての前述の色素Bを無水エタノールに濃度 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ で溶解した溶液に10時間浸漬して半導体層表面に色素を吸着させた。

【0110】色素の吸着量を光の透過率から求めたところおよそ $3.6 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ であった。

【0111】ポリカーボネート製の対向基板を準備し、フッ素ドーブ SnO_2 透明導電性薄膜が厚さ0.6μmで形成され、そこに塩化白金酸溶液を用いて白金粒子が析出された対向電極を対向基板に形成した。この対向基板と支持基板を対向して配置し、周囲を電解液注入孔を一部残してエポキシ樹脂で封止した。引き続き注入孔からイミダゾリウム溶融塩に1-ヨードプロパンとヨウ素がそれぞれ0.4Mと0.05M溶解された電解液を注入した。注入後、エポキシ樹脂を用いて注入孔を封止し色素増感型太陽電池を得た。

【0112】次に実施例1と同様の方法でこの太陽電池の光電変換効率を求めたところおよそ8.5%と高い値であった。

【0113】また、断面をTEM観察により導電層と半導体層の界面を観察したところ、界面は不鮮明であり、半導体層の微構造内部に導電層の一部が入り込んでいることが示唆された。これをEPMAにより確認したところ、半導体層の導電層側でインジウムのピークが観察され、導電層が半導体層の内部に入り込んでいることが確認できた。さらに、格子像を観察したところ酸化チタン微粒子はアナターゼ構造を有しており、このアナターゼ微粒子の表面から酸化スズ薄膜の結晶が成長していることが確認でき、酸化チタンと酸化スズの間に格子整合が成り立っていることが判明した。また、実施例1と同様の手法で SnO_2 薄膜の酸化チタン側でのラフネスファクターを測定したところおよそ4.7であることが判明した。

【0114】実施例9

ガラス基板上に平均粒径が40nmの酸化チタンペース

トを塗布し、乾燥した後、500℃で30分焼成した。この酸化チタンペースト上に珪素系コーティング剤（東レダウコーニング社製FOX-15）をスピンコート法により塗布し、アルゴン雰囲気中で300℃で40分間熱処理し、犠牲基板を作成した。

【0115】一方、チタンテトライソプロポキシドとジ- γ -イストロンチウムプロポキシドを等モルでイソプロパノール中で乾留し、均一な溶液を得た。これに硝酸と蒸留水の混合溶液を滴下して加水分解を行い白色の微粒子が分散した溶液を得た。この溶液にPEG（ポリエチレングリコール）を加え、粘性のあるペーストとした後、先述の珪素系コーティング剤塗布膜上にメタルマスクを用いてスキージ印刷し、乾燥した後450℃で30分熱処理を行い半導体層を形成した。得られた半導体層の厚さはおよそ2.5 μm であり、粉末X線回折により SrTiO_3 が生成していることが確認できた。

【0116】次にこの半導体層が形成された犠牲基板をRFスパッタ装置内にITOターゲットに対向して配置し、実施例1と同様の方法でITOからなる導電層をおよそ0.8 μm の厚さ析出させた。

【0117】この導電層にエポキシ系の接着剤でポリカーボネートのシート状支持基板を接着し、固化した後に水酸化ナトリウム中でエッチングを行い珪素系コーティング剤を取り除き、ガラス基板からポリカーボネート基板に半導体層を転写した。

【0118】犠牲基板を除去した後、半導体層が形成された支持基板を実施例2と同じ錯体色素の無水エタノール溶液（濃度 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ）に浸漬し、導電層表面に色素を吸着した。光の透過率から求めた色素吸着量はおよそ $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ であった。

【0119】膜厚50nmの白金からなる対向電極を、ポリカーボネート製の対向基板に形成し、この対向基板と支持基板とを対向して配置し、周囲をエポキシ系樹脂で電解液注入孔を残して封止した。

【0120】引き続き電解液注入孔からヨウ化リチウム0.3M、ヨウ素0.04Mのアセトニトリルに溶解した電荷輸送材として注入した。注入後、エポキシ樹脂で注入孔を封止して色素増感型太陽電池とした。

【0121】色素増感型太陽電池の光電変換効率をキセノンランプ疑似太陽光を用いて 100 mW/cm^2 の強度で測定したところ、およそ4.2%であった。断面TEM観察により半導体層と導電層の界面を観察したところ、その境界は不鮮明で導電層が半導体層側へと一部侵入していることが確認できた。また格子像を確認したところ SrTiO_3 粒子の格子と導電層の格子面が一部で整合しており、さらに透明導電膜のラフネスファクターを実施例1と同様の方法で測定したところおよそ3.5であった。

【0122】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、光電変換の効率化、軽量化、あるいは可撓性を付与することが可能な色素増感型太陽電池、その製造方法、さらにはこれを用いた携帯用機器を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の色素増感型太陽電池の一例を示す断面図。

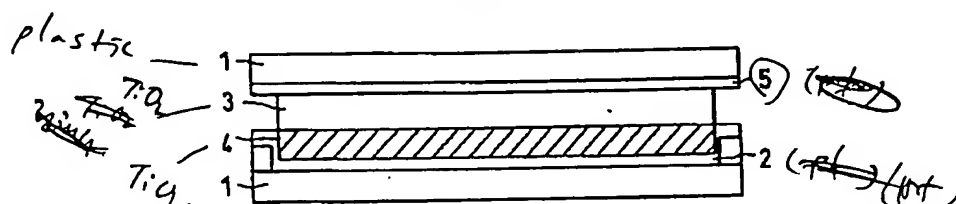
【図2】 本発明の色素増感型太陽電池の製造方法の一例を示す図。

【図3】 本発明の色素増感型太陽電池を搭載した携帯用機器の一例を示す図。

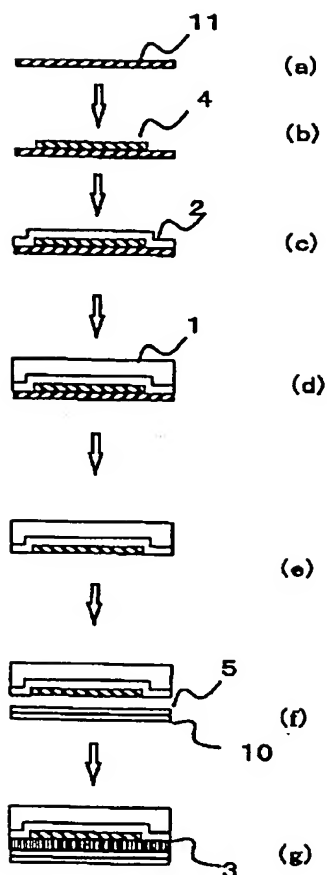
【符号の説明】

- 1…支持基板
- 2…導電層
- 3…電荷輸送層
- 4…半導体層
- 5…対向電極
- 10…対向基板
- 11…犠牲基板

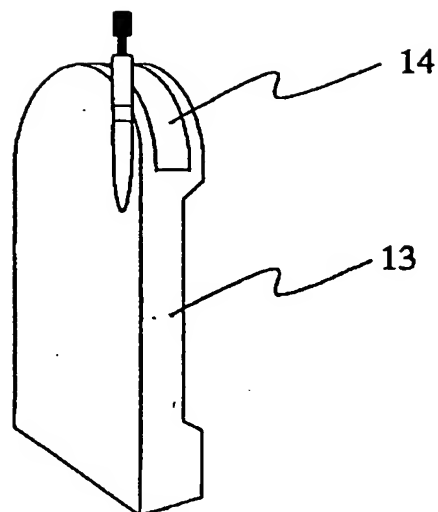
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 米津 麻紀
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB05 BB06 BB10
CC11 CC17 EE04 EE10 EE16
HH02